

PAT-NO: JP405097573A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05097573 A  
TITLE: METHOD FOR GROWING SINGLE CRYSTAL OF OXIDE  
PUBN-DATE: April 20, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUROSAWA, HISAO

ITO, KOHEI

SATO, MASAZUMI

ABE, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI METALS LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03256236

APPL-DATE: October 3, 1991

INT-CL (IPC): C30B019/00, C30B011/00

US-CL-CURRENT: 117/62, 117/81 , 118/620

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the melting of a Pt (or a Pt alloy) crucible of maintaining growing melt in growing an oxide crystal such as garnet single crystal film or ferrite single crystal by liquid-phase epitaxial (LPE) method or Bridgman (Br) method.

CONSTITUTION: In a method for solidifying and growing single crystal from a melt 3 prepared by heating and melting an oxide raw material packed into a metallic crucible 1, an electrode 2 made of a material different from the metallic crucible 1 is immersed in the melt 3, electric voltage

obtained by  
subtracting an electric potential difference corresponding to  
thermoelectromotive force generating between the crucible 1 and the  
electrode 2  
at the temperature of the melt 3 from potential difference between  
the crucible  
1 and the electrode 2 immersed in the melt 3 is kept approximately  
zero to grow  
a single crystal of oxide.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97573

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 3 0 B 19/00            | Z    | 9151-4G |     |        |
| 11/00                    | Z    | 9151-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-256236

(22)出願日 平成3年(1991)10月3日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 黒沢 久夫

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 伊藤 康平

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 佐藤 正純

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 大場 充

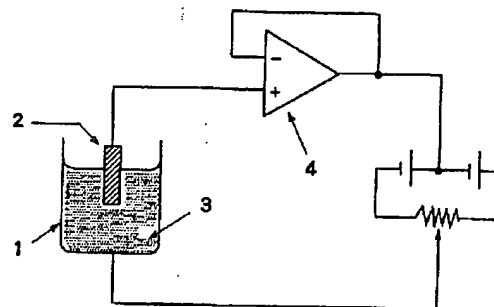
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶の育成方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ガーネット単結晶膜、あるいはフェライト単結晶等の酸化物結晶を、液相エピタキシャル(LPE)法、あるいはブリッジマン(Br)法等で育成する際、育成用融液を保持するPt(あるいはPt合金)ルツボの溶融が問題となり、その溶融防止方法を検討した。

【構成】 金属性ルツボ1に充填した酸化物原料を加熱溶融した熔融液3から、単結晶を固化成長させる方法において、金属性ルツボ1と異なる材質の電極2を熔融液1に浸漬し、該ルツボ1と熔融液3に浸漬した電極2との間の電位差から、熔融液3の温度においてルツボ1と電極2の間に発生する熱起電力に相当する電位差分を差し引いた電圧を概略ゼロに保つことを特徴とする酸化物単結晶の育成方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属容器に充填した酸化物原料を加熱溶解した溶解液から単結晶を固化成長させる酸化物単結晶の育成方法において、前記金属容器と異なる材質の電極を前記溶解液に接触または浸漬し、前記金属容器と前記電極との間の電位差から、前記金属容器と前記電極間に発生する熱起電力に相当する電位差を差し引いた電圧を略ゼロに保つことを特徴とする酸化物単結晶の育成方法。

【請求項2】前記金属容器が金属ルツボである請求項1に記載の酸化物単結晶の育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸素中あるいは大気雰囲気中において、金属ルツボ等の金属容器に保持された融液から育成される酸化物単結晶の育成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物単結晶の代表的な育成方法として、チョクラスキー(CZ)法、フラックス(Flux)法、あるいはブリッジマン法等が知られているが、磁気バブルメモリ、マイクロ波素子、磁気光学素子などの用途に有用とされる酸化物ガーネット単結晶膜の育成には、液相エピタキシャル(LPE)法が用いられている。上記で述べた育成方法においては、いずれの方法においても原料融液を保持する容器が必要となるが、酸化物単結晶を育成する場合の容器の材質には貴金属を用いることが一般的である。これは上記条件が高温下でかつ酸化雰囲気であるため、高融点でかつ耐食性に優れた材質が要求されるためである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、マイクロ波素子、ならびに磁気光学素子を用途として酸化物ガーネット単結晶膜をLPE法を用いて育成した場合、容器として使用したPtルツボのメルトに接触した部分が、メルト中に溶解することが分かった。磁気光学素子の場合、メルト中に溶解したPtが膜中に混入すると光吸収が増大することが知られている(「日本応用磁気学会」, VOL. 10, No. 2, (1986) P. 161参照)。また、Ptは膜欠陥の一因となり(「J. Magn. Soc. Jpn」VOL. 11, SI(1987) P. 347)、欠陥部は、光学特性が劣化することが知られている(「日本応用磁気学会」, VOL. 10, No. 2, (1986) P. 147参照)。一方、Br法を用いてフェライト単結晶を育成した場合においても容器としたPt-Rh合金製ルツボが溶解し、このPtが結晶中に混入したことから育成歩留りが大きく減少した。したがって、Ptルツボ(あるいはPt主体の合金)の溶解は、極めて重大な問題である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属ルツボ等

の金属容器に充填した酸化物原料を加熱溶解した溶解液から単結晶を固化成長させる酸化物単結晶の育成方法において、前記金属容器と異なる材質の電極を前記溶解液に接触または浸漬し、前記金属容器と前記電極との間の電位差から、前記金属容器と前記電極間に発生する熱起電力に相当する電位差を差し引いた電圧を略ゼロに保つことを特徴とする酸化物単結晶の育成方法である。

【0005】本発明者等は、電極の材質を金属性ルツボと同一とし、電極を溶解液に浸漬し、該ルツボと電極間の電位差を概略ゼロに保つことを先に提案(特願平?)したが、電極の材質が該ルツボと異なる場合は、ルツボと電極間に熱起電力が発生しやすい。例えば、新JIS規格によるRタイプの熱電対は、13.0%Rh-Ba1Pt材と100%Pt材の組み合わせであるが、この熱電対の約800℃における規準熱起電力は、約7.9mVである。したがって、本熱電対の各々の材料を、電極ならびにルツボ材とした場合、両者間に熱起電力が発生しやすいことは容易に類推可能である。但し、熱電対として用いる場合は、接触抵抗を除去するため測温部は十分に接触させるか、あるいは溶接するのが一般的である。本発明における電極とルツボの位置関係は、電極及びルツボの形状、あるいは結晶の種類等により種々変化するが、接触することは好ましくない。したがって、本発明における電極とルツボ間に発生する熱起電力は、熱電対として構成した場合よりもはるかに小さい。しかし、融液中の電位差があまり大きくない場合は、熱起電力の影響は無視できない。ビスマス置換ガーネット膜育成用の融液中の電位差を種々温度について測定した結果を表1に示したが、約800℃における電位差は約2mV程度である。

【表1】

| 温度(℃) | 電位差(mV) |
|-------|---------|
| 1200  | -1.5    |
| 1100  | -0.4    |
| 1000  | +0.3    |
| 900   | +1.2    |
| 800   | +2.0    |

前述のRタイプの熱電対の800℃における熱起電力は、約7.9mVであるため、電位差よりも起電力の方がはるかに大きい。なお、表1に示した電位差は、融液中に挿入した電極を測定器の正の端子に、ルツボ側を負の端子に各々接続して測定した。

【0006】以上の観点から、本発明は、前述の構成を特徴としている。なお、本発明で実施した回路の一例を図1に示す。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明を実施例に従い説明する。

(実施例1) 磁気光学素子を用途とした原料成分として、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb

3

O、及び $B_2O_3$ を総量で約500g秤量・混合し、約100ccのPtルツボに充填した。そのルツボを大気中の育成炉内に設置し、約1100℃で均一化した後約790℃に降温保持した。その融液中に13%Rh-ba1Pt合金の電極を挿入してその電極とルツボ間の電位差を測定しながら、その時の電位差から熱起電力を差し引いた電位差が零になるように電圧を制御して、約36hr保持した。その後、ルツボの溶融量を測定した結果、約0.12gの減少であった。

【0008】(実施例2) 磁気光学素子を用途とした原料成分として、 $Bi_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $PbO$ 、及び $B_2O_3$ を総量で約3200g秤量・混合し、約700ccのPtルツボに充填した。そのルツボを大気中の育成炉内に設置し、約1100℃で均一化した後約790℃に降温保持した。その融液中に13%Rh-ba1Pt合金の電極を挿入してその電極とルツボ間の電位差を測定しながら、その時の電位差から熱起電力を差し引いた電位差が零になるように電圧を制御して、約36hr膜育成した。膜厚約490 $\mu m$ の膜表面を50~1000倍の光学顕微鏡を用いて観察した結果、欠陥密度が約2ヶ/cm<sup>2</sup>であった。

【0009】(比較例1) 磁気光学素子を用途とした原料成分として、 $Bi_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $PbO$ 、及び $B_2O_3$ を総量で約500g秤量・混合し、約100ccのPtルツボに充填した。そのルツボを大気中の育成炉内に設置し、約1100℃で均一化した後約790℃に降温し、約36hr保持した。その

4

後、ルツボの溶融量を測定した結果、約1.52gの減少であった。

【0010】(比較例2) 磁気光学素子を用途とした原料成分として、 $Bi_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $PbO$ 、及び $B_2O_3$ を総量で約3200g秤量・混合し、約700ccのPtルツボに充填した。そのルツボを大気中の育成炉内に設置し、約1100℃で均一化した後約790℃で約36hr膜育成した。膜厚約490 $\mu m$ の膜表面を50~1000倍の光学顕微鏡を用いて観察した結果、欠陥密度が約860ヶ/cm<sup>2</sup>であった。

【0011】

【発明の効果】本発明により、Ptルツボの溶融が顕著に抑制されるため、膜中へのPt混入が減少して光吸収が低減する、融液中の浮遊Ptが減少してPtを核とした膜欠陥が低減する、またルツボ寿命が伸びる、等磁気光学特性の向上、素子歩留りの向上、更に原価低減に大きく寄与することから実用的価値は極めて大きい。

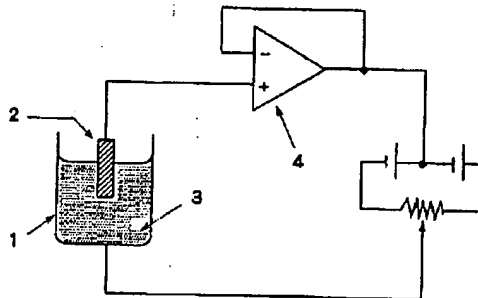
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電圧制御に関わる回路の一実施例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ルツボ
- 2 電極
- 3 融液
- 4 オペアンプ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 徹

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

PAT-NO: JP405097573A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05097573 A  
TITLE: METHOD FOR GROWING SINGLE CRYSTAL OF OXIDE  
PUBN-DATE: April 20, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUROSAWA, HISAO

ITO, KOHEI

SATO, MASAZUMI

ABE, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI METALS LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03256236

APPL-DATE: October 3, 1991

INT-CL (IPC): C30B019/00, C30B011/00

US-CL-CURRENT: 117/62, 117/81 , 118/620

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the melting of a Pt (or a Pt alloy) crucible of maintaining growing melt in growing an oxide crystal such as garnet single crystal film or ferrite single crystal by liquid-phase epitaxial(LPE) method or Bridgman(Br) method.

CONSTITUTION: In a method for solidifying and growing single crystal from a melt 3 prepared by heating and melting an oxide raw material packed into a metallic crucible 1, an electrode 2 made of a material different from the metallic crucible 1 is immersed in the melt 3, electric voltage

obtained by  
subtracting an electric potential difference corresponding to  
thermoelectromotive force generating between the crucible 1 and the  
electrode 2  
at the temperature of the melt 3 from potential difference between  
the crucible  
1 and the electrode 2 immersed in the melt 3 is kept approximately  
zero to grow  
a single crystal of oxide.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio